

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **64-002380**

(43)Date of publication of application : **06.01.1989**

(51)Int.Cl. H01L 35/16
B22F 3/02
B22F 5/00

(21)Application number : **62-156646** (71)Applicant : **IDEMITSU PETROCHEM CO LTD**

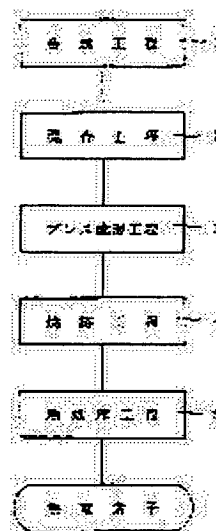
(22)Date of filing : **25.06.1987** (72)Inventor : **UESUGI TAKASHI**

(54) MANUFACTURE OF THERMOELECTRIC ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a thermoelectric element having high thermo-electromotive force and uniform characteristics by adding adamantane or an adamantane/ trimethylene norbornane mixture to the powder of a metallic alloy and press- molding, sintering and thermally treating these mixture.

CONSTITUTION: A specified metallic alloy such as Bi₂Te₃, Sb₂Te₃, etc., is crushed mechanically or atomized through a high-frequency plasma method, thus manufacturing powder. It is advantageous that fine particles of 500nm or less are synthesized in vapor phase through a plasma method. An adamantane/ trimethylene norbornane mixture is added and mixed to powder. The additive excellently slips off on baking, and the residue of the additive after baking is reduced and the additive is effective for manufacturing a superior porous baked body. These mixture is molded at 0.5 ~ 2ton/cm², and baked at 1000 ~ 1200° C, thus sublimating the additive. A fine-particle molded form through the plasma method is sintered for four to eight hr in 10-2Torr. Lastly, the sintered body is treated for several hr at 700 ~ 900° C, thus completing the manufacture of a thermoelectric element.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭64-2380

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月6日

H 01 L 35/16
B 22 F 3/02
5/00

1 0 1

7131-5F

M-7511-4K

B-7511-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 熱電素子の製造方法

⑯ 特 願 昭62-156646

⑰ 出 願 昭62(1987)6月25日

⑱ 発 明 者 上 杉 隆 千葉県君津郡袖ヶ浦町上泉1218-2

⑲ 出 願 人 出光石油化学株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 渡辺 喜平

明 細 書

1. 発明の名称

熱電素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 金属合金の粉末にアダマンタンもしくはアダマンタン/トリメチレンノルボルナン混合物を添加してプレス成形し、その後焼成を行なって製造することを特徴とした熱電素子の製造方法。

(2) 焼成を、焼結工程とその後の熟処理工程の二段階の工程に分けて行なうことを特徴とした特許請求の範囲第1項記載の熱電素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、熱電特性に優れた金属合金熱電素子の製造方法に関する。

〔従来の技術〕

ゼーベック効果を応用して熱電発電を行なわせる熱電素子は種々の分野において実用化が期待されている。

金属合金からなる熱電素子の実用化を妨げる要因の一つとして、熱起電力が低いという問題がある。

このため、熱起電力の高い熱電素子を得るため種々改良のなされた熱電素子が開発されている。このうち、金属合金からなる熱電素子においても、金属合金の材料、含有率、粉末の粒子径を変えたり、あるいは製造手順、条件を変えたりして種々の改良が行なわれている。

そして、金属合金からなる熱電素子は、素子を微細かつ均一な多孔質の焼結体とすることにより熱起電力を高くできることが判明した。

〔解決すべき問題点〕

しかしながら、微細かつ均一な多数の孔を有する多孔質の焼結体で熱電素子を構成することは難しかった。すなわち、微細な孔を均一に作る事ができないため、高い熱起電力を得ることができず、金属合金による熱電素子は実用化段階には至っていなかった。

本発明は上記の問題点にかんがみてなされたもので、高い熱起電力を得ることができるとともに、製品の均質化を可能として素子間のばらつきのない熱電素子の提供を目的とする。

〔問題点の解決手段〕

本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討した結果、金属合金の粉末にアダマンタンもしくはアダマンタン／トリメチレンノルボルナン混合物を混合添加し、その後焼結を行なって熱電素子を製造することにより、上記目的が達成できることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明の熱電素子の製造方法は、金属合金の粉末にアダマンタンもしくはアダマンタン／トリメチレンノルボルナン混合物を添加してプレス成形し、その後焼成を行なって製造した方法としてある。そして、好ましくは、焼成を、焼結工程と熱処理工程の二段工程とする方法としてある。

このような製造方法によれば、微細かつ均一な多孔質状の熱電素子を得ることができる。

発明においては、微粒子を含めて粉末と称す。

このうち、プラズマ法によって500nm以下の微粒子を気相中にて合成したものをを用いると、製造された熱電素子の熱電特性を、さらに向上させることができる。

なお、プラズマ法としては、高周波プラズマ法あるいはアークプラズマジェット法等を採用することが好ましい。

混合工程2においては、合成工程1で合成した金属合金粉末とアダマンタンあるいはアダマンタン／トリメチレンノルボルナン（以下、TMNという）混合物をヘンシェルミキサ等によって攪拌混合する。これにより、金属合金粉末中にアダマンタンあるいはアダマンタン／TMN混合物を添加する。なお、混合工程2において使用する混合機としては、粉末材の混合を行なえるものであれば特に限定されず、上述のヘンシェルミキサのほか、らいかい機等の混合機を用いることもできる。また、添加材としてアダマンタンあるいはアダマンタン／TMN混合物を用いると、焼成時の

以下、本発明の内容を詳細に説明する。

第1図は本発明製造方法を説明するためのブロック図であり、1は金属合金粉末の合成工程、2は金属合金粉末とアダマンタン等の添加材を混合する混合工程、3は合成した粉末金属合金を所定形状の成形体に成形するプレス成形工程、4は成形体を真空中において焼結する焼結工程、5は焼結した成形体を大気中において熱処理する熱処理工程である。

本発明の製造方法で製造される金属合金の熱電素子においては、 Bi_2Te_3 、 Sb_2Te_3 、 Bi_2Se_3 、 Sb_2Se_3 、 ZnSb 、 ZnTe 、 $25\text{Bi}_2\text{Te}_3+75\text{Sb}_2\text{Te}_3$ 、 $70\text{Bi}_2\text{Te}_3+30\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 、 PbTe 、 PbSe 、 $\text{Bi}(\text{Si}-\text{Sb})_2$ 、 $\text{Bi}_2(\text{Ge}-\text{Se})_3$ 、 CrSi_2 、 $\text{MnSi}_{1.75}$ 、 FeSi_2 、 CoSi 、 $\text{Ge}_3\text{Si}_{10.7}$ 、 $\text{GdSe}_{1.49}$ 、 $\text{Cu}_{1.87}\text{Ag}_{0.03}\text{Se}_{1.0045}$ 、 $\text{X}-\text{AlBi}_2$ 、 $\beta-\text{B}$ 、 MgSi 、 $\text{MgSi}_{1.75}$ 、 SiGe 、または Si 、 Te を含有する合金を用いる。

合成工程1においては、上述した金属合金を機械的に粉碎したり、プラズマ法によって微粒子化することによって金属合金の粉末を得ている（本

抜けがよく、焼成後における添加材の残量が少なく良好な多孔質状焼成体を形成できる。

プレス成形工程3においては、添加材を混合した粉末金属合金を0.5～2 ton/cm²の圧力で圧縮し、所定形状の成形体となるようにプレス成形する。成形圧力は、粉末金属合金が成形体として所定の形状を保持できる程度の圧力であればよく、必ずしも上記成形圧力に限定されるものではない。

焼結工程4においては、プレス成形された成形体を800～1500℃、好ましくは1000～1200℃の高温で加熱して焼成する。このとき、添加材が昇華され成形体中に多数の微細孔が形成される。プラズマ法によって得た微粒子状の金属合金成形体の場合には、10⁻²Torrの真空中で、800～1200℃の加熱を4～8時間行なう。焼結時の加熱温度が低いと昇華不足、焼結不足となり、逆に高いと過焼結状態となり、いずれの場合も熱電素子の素子特性低下につながる。

熱処理工程5においては、焼結した金属合金成

形体を大気中で 500～1000℃、好ましくは 700～900℃の温度で数時間熱処理する。熱処理時における加熱温度の設定も重要であり、低いと素子特性の向上を図れず、高いと結晶形態が変化してしまい、やはり素子特性の向上を図れない結果となる。

〔実施例〕

次に、本発明の実施例を比較例と比べて、本発明を具体的に説明する。

○実施例 1

プラズマ法により合成した鉄ケイ化物粉末100gと、アダマンタン25gをヘンシェルミキサに入れて3分間攪拌混合し、その後混合物を1 ton/cm²の圧力でプレス成形し、これを1100℃で6時間焼結した。そしてその後、850℃で3時間熱処理を行なって熱電素子とした。(なお、焼成体の嵩比重は2.1kg/cm³、計算上の空隙率は50%であった。)

この結果、第2図に示すように最高9.2mV/K程度の熱起電力を得ることができた。

つ均一な孔からなる多孔質状の、熱電特性に優れた熱電素子を製造できるといった効果がある。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明製造方法の実施手順を説明するためのブロック図、第2図本発明製造方法によって得た熱電素子と比較例熱電素子の熱電特性図を示す。

- | | |
|------------|---------|
| 1: 合成工程 | 2: 混合工程 |
| 3: プレス成形工程 | 4: 焼結工程 |
| 5: 熱処理工程 | |

出願人 出光石油化学株式会社

代理人 弁理士 渡辺 喜平

○実施例 2

実施例1におけるアダマンタン25gを、アダマンタン:T M N = 2:8としたアダマンタン/T M N混合物65gに代え、その他は実施例1と同じ条件で熱電素子を製造した。(なお、焼成体の嵩比重は1.2kg/cm³、計算上の空隙率は70%であった。)

この結果、第2図に示すように最高10mV/Kの熱起電力を得ることができた。

○比較例

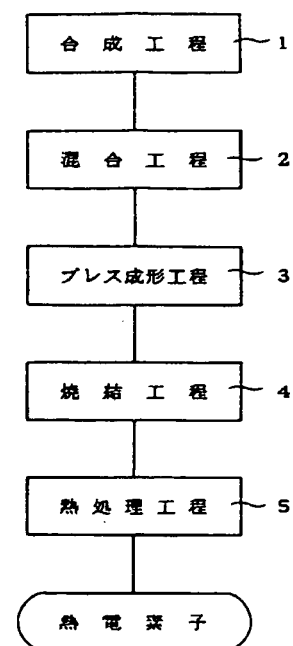
アダマンタンあるいはアダマンタン/T M N混合物を添加しない鉄ケイ化物のみで、実施例1と同じ条件で熱電素子を製造した。(なお、焼成体の嵩比重は3.8kg/cm³、計算上の空隙率は5%であった。)

この結果、第2図に示すように最高1.5mV/Kの熱起電力を得ることができた。

〔発明の効果〕

以上のように本発明によれば、アダマンタン等の添加材を添加して焼成することにより、微細か

第1図



第 2 図

